

Method for electroplating objects made of aluminium or aluminium alloys with a preferably solderable metal coating

Patent Number: DE3821073
Publication date: 1989-01-19
Inventor(s): SINKA ENDRE (HU); SZUCHY PETER (HU)
Applicant(s):: ORION RADIO (HU)
Requested Patent: ☐ DE3821073
Application Number: DE19883821073 19880622
Priority Number(s): HU19870003060 19870707
IPC Classification: C25D5/30 ; C25D3/12 ; C25D3/56 ; B23K31/02
EC Classification: C25D5/12, C25D5/44
Equivalents: ☐ FR2617868, HU47652

Abstract

The objects are first provided, in a two-stage, cyanide-free technique, with an auxiliary layer of zinc alloy. On this auxiliary layer there is deposited, from a nickel solution having a neutral pH, a nickel layer which forms an excellent base for the electrodeposition of solderable or other metal coatings. It is possible to deposit, as the solderable metal coating, a layer of tin-bismuth.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Off nlegungsschrift
⑪ DE 3821073 A1

⑳ Aktenzeichen: P 38 21 073.8
㉑ Anmeldetag: 22. 6. 88
㉒ Offenlegungstag: 19. 1. 89

㉓ Int. Cl. 4:
C25D 5/30
C 25 D 3/12
C 25 D 3/56
B 23 K 31/02

Behördeneigentum

DE 3821073 A1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1
07.07.87 HU 3060

⑦1 Anmelder:
Orion Rádió és Villamossági Vállalat, Budapest, HU

⑦4 Vertreter:
Eitle, W., Dipl.-Ing.; Hoffmann, K., Dipl.-Ing.
Dr.rer.nat.; Lehn, W., Dipl.-Ing.; Fuchsle, K.,
Dipl.-Ing.; Hansen, B., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Brauns, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Görg, K.,
Dipl.-Ing.; Kohlmann, K., Dipl.-Ing.; Kolb, H.,
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Ritter und Edler von
Fischern, B., Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte; Nette, A.,
Rechtsanw., 8000 München

⑦2 Erfinder:
Sinka, Endre; Szuchy, Peter, Budapest, HU

⑤4 Verfahren zum galvanischen Beschichten von aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen gefertigten Gegenständen mit einem vorzugsweise lötbaren Metallüberzug

Das Verfahren dient zum galvanischen Beschichten von aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen gefertigten Gegenständen mit einem vorzugsweise lötbaren Metallüberzug. Die Gegenstände werden zunächst in einer zweistufigen, cyanidfreien Technologie mit einer Hilfsschicht aus Zinklegierung versehen. Auf diese Hilfsschicht wird aus einer Nickellösung mit neutralem pH-Wert eine Nickelschicht abgeschieden, die eine ausgezeichnete Grundlage für die galvanische Abscheidung von lötbaren oder sonstigen Metallüberzügen bildet. Als lötbare Metallüberzug kann eine Schicht aus Zinn-Wismut abgeschieden werden.

DE 3821073 A1

Patentansprüche

1. Verfahren zum galvanischen Beschichten von aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen gefertigten Gegenständen mit einem vorzugsweise lötbaren Metallüberzug, dadurch gekennzeichnet, daß die aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen gefertigten, mit einer Grundsicht aus Nickel versehenen Gegenstände galvanisch mit einem Metallüberzug, vorzugsweise einem lötbaren Zinn-Wismut-Überzug, versehen werden, der aus einem mit Alkaligluconat gebildete Wismutkomplexe oder Wismutperchlorat enthaltenden Zinnbad abgeschieden wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Zinn-Wismut-Überzug aus einem 15—40 g/l Zinn(II)sulfat und 0,03—3 g/l Wismut enthaltenden Elektrolyten abgeschieden wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß dem Elektrolyt das Wismut in Form von Wismutperchlorat oder des mit Natriumgluconat gebildeten Wismutkomplexes zugesetzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Grundsicht aus Nickel auf mit einer Hilfsschicht aus Zinklegierung versehene, aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen gefertigte Gegenstände aus einem Alkaligluconat enthaltenden Nickelelektrolyt abgeschieden wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, daß die Grundsicht aus Nickel aus einem 30—60 g/l Nickel, 10—100 g Kalium- oder Natriumgluconat enthaltenden Elektrolyt des pH-Wertes 5,5—6,5 abgeschieden wird.
6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Hilfsschicht aus Zinklegierung auf den aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen gefertigten Gegenständen in zwei Schritten abgeschieden wird, wobei in einem ersten Schritt die Oberfläche mit einer mehr als 100 g/l Alkalihydroxyd enthaltenden Zinklösung aktiviert, dann die entstandene grobe Zinkschicht mit Säure abgebeizt und in einem zweiten Schritt aus einer weniger als 100 g/l Alkalihydroxyd, ferner Alkaligluconat, Zink und legierende Bestandteile enthaltenden Lösung die endgültige Hilfsschicht aus Zinklegierung abgeschieden wird.
7. Verfahren zur Herstellung der für die Galvanisierung von aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen gefertigten Gegenständen erforderlichen Grundbeschichtung, dadurch gekennzeichnet, daß die Gegenstände in zwei Schichten mit einer Hilfsschicht aus Zinklegierung überzogen und dann galvanisch vernickelt werden.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß zur Beschichtung mit einer Hilfsschicht aus Zinklegierung in einem ersten Schritt die Oberfläche mit einer mehr als 100 g/l Alkalihydroxyd enthaltenden Zinklösung aktiviert, dann die abgeschiedene grobe Zinkschicht mit Säure wieder aufgelöst, anschließend in einem zweiten Schritt aus einer weniger als 100 g/l Alkalihydroxyd, ferner Alkaligluconat, Zink und legierende Bestandteile enthaltenden Lösung die Hilfsschicht aus Zinklegierung abgeschieden und diese schließlich mit einem Alkaligluconat enthaltenden Nickelelektrolyten des pH-Wertes von 5,5—6,5 galvanisch vernickelt wird.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum galvanischen Beschichten von aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen gefertigten Gegenständen mit einem vorzugsweise lötbaren Überzug.

Das Beschichten von aus Aluminium und Aluminiumlegierungen hergestellten Gegenständen mit einem lötbaren Überzug, ihre Galvanisierung ist ein ständig wiederkehrendes industrielles Problem, denn das Aluminium ist infolge seines amphoteren Charakters nicht zufriedenstellend galvanisierbar. Im allgemeinen wird vor der Galvanisierung eine Hilfsschicht auf die Metallfläche aufgetragen. Die Wirksamkeit dieser Hilfsschicht hängt von der Zusammensetzung des Aluminiums beziehungsweise der Legierung und von der inneren Struktur des zu galvanisierenden Gegenstandes ab. Die galvanische Schicht darf durch die beim Löten auftretenden mechanischen und Wärmebelastungen weder Sprünge noch Blasen bekommen, denn wegen des entstehenden großen Korrosionspotentials würde der kleinste Riß, das kleinste Loch im Überzug zur Korrosion des Grundmetalls (des Aluminiums) führen. Diesen Anforderungen wird nur eine sehr gut haftende galvanische Schicht gerecht. Besonders wichtig ist die einwandfreie Qualität des Überzugssystems im Falle von Gegenständen, die extremen klimatischen Verhältnissen ausgesetzt sind.

Die Lösung dieses Problems wurde auf unterschiedlichen Wegen angestrebt.

Für den Auftrag der die Haftung der galvanischen Schicht primär bestimmenden Hilfsschicht sind zwei verschiedene Verfahrenswege bekannt. Die eine Möglichkeit besteht darin, aus Zink oder Zinn durch Tauchen eine Hilfsschicht aufzubringen. Die Zink- oder Zinnschicht muß fest auf dem Aluminium haften, sie muß die gute Haftung der folgenden galvanischen Schicht oder Nickelschicht fördern und die Oberfläche des Gegenstandes möglichst vollständig bedecken. Zum Erzielen dieser Eigenschaften werden in der Industrie fast ausschließlich cyanidhaltige Beizlösungen verwendet. Solche Verfahrensweisen sind zum Beispiel das Bandoi-Verfahren (GB-PS 10 07 252), das Vogt-Verfahren (S. Wernick, R. Pinner: The Surface Treatment and Finishing of Aluminium and its Alloys, Kapitel 15 [4. Ausgabe, 1972]), das Alstan-Verfahren (US-PS 32 74 021, 33 38 725, GB-PS 10 80 291, 10 87 054, 11 09 676, 11 10 412 und 11 00 770).

Diese Methoden haben den Nachteil, daß wegen der Cyanidionen eine Entgiftung vorgenommen und eine teure automatische Überwachungsanlage angeschafft werden muß, wobei für die Entgiftung teure Vorrichtungen für den Umweltschutz benötigt werden.

Die zweite Möglichkeit zum Auftragen der Hilfsschicht besteht darin, mittels eines chemischen Vernickelungsverfahrens eine Nickelschicht auf dem Aluminium beziehungsweise der Aluminiumlegierung abzuscheiden. Derartige Verfahren sind zum Beispiel in den BRD-Patentschriften Nr. 29 20 632 und 23 54 583 beschrieben. Mit diesen auf Reduktion beruhenden Metallabscheidungsverfahren können zwar gleichmäßige Schichtdicken erreicht werden, nachteilig ist jedoch die Aufwendigkeit dieser Verfahren, für die Spezialvorrichtungen und ein

bedeutender Aufwand an Heizenergie erforderlich sind. Auch ist die Lebensdauer dieser Vorrichtungen beschränkt.

Aus der BRD-Patentschrift Nr. 14 96 958 ist ein Beizsystem bekannt, das kein Cyanid enthält. Die erste galvanische Schicht wird aus einem alkalischen, pyrophosphathaltigen Kupferbad abgeschieden. Diese Schicht haftet jedoch nicht genügend gut, sie hält die Wärmebelastung und die mechanische Beanspruchung nicht aus.

Hinsichtlich der Lötbarkeit ist die Qualität der aufgetragenen Hilfsschicht von besonderer Bedeutung. Eigene Versuche zeigten, daß eine bei etwa neutralem pH-Wert abgeschiedene, porenfreie, duktile, harte Nickelschicht am geeignetsten ist. Durch diese wird die Oberflächenhärte des Aluminiums beziehungsweise der Aluminiumlegierung wesentlich größer, die Oberfläche ist gegen die beim Löten auftretende Abnutzungsbeanspruchung widerstandsfähig.

Für die bekannten Verfahren werden zum Abscheiden der galvanischen Schicht fast ausschließlich cyanidhaltige Kupfer- beziehungsweise Messingelektrolyte oder auch Nickellösungen empfohlen. Der pH-Wert dieser Lösungen weicht vom Neutralpunkt ab, sie sind entweder stark alkalisch oder schwach sauer. Derartige Elektrolyte haben den Nachteil, daß das Grundmetall (Aluminium) beziehungsweise die Zinkschicht auflösen, die Kupfer- beziehungsweise Nickelschicht wird auszementiert. Diese Erscheinung ist besonders bei den herkömmlichen Nickelelektrolyten spürbar und hinter das Entstehen einer gut haftenden Nickelschicht.

Um aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen gefertigte Gegenstände löten zu können, müssen sie mit einem lötbaren Überzug versehen werden. Der lötbare Überzug muß eine zuverlässige Lötverbindung ermöglichen und auch über lange Zeit hinweg und unter extremen klimatischen Verhältnissen lötbar bleiben.

Als lötbare Überzüge werden in erster Linie Zinn- und Zinn-Blei-Überzüge verwendet. Die Verwendung von reinem Zinn wird dadurch eingeschränkt, daß Zinn zur Wisker-Bildung und zu allotroper Umwandlung neigt. Bei Einsatz von Zinn-Blei-Überzügen besteht dieses Problem nicht, jedoch sind derartige Elektrolyte sehr kostenintensiv, die Ausführung der auf ihnen beruhenden Verfahren ist ebenfalls teuer und häufig anwendungstechnologisch umständlich.

Es ist bekannt, daß die nachteiligen Eigenschaften von Zinnüberzügen durch kleine Mengen von Legierungsmetallen (zum Beispiel Wismut, Antimon, Thallium) beseitigt werden können (J. W. Price: Tin and Tin-alloys Plating, Electrochemical Publications).

In der Industrie werden in geringem Maße Zinn-Wismut-Überzüge verwendet. Diese Schichten werden aus (alkalischen) Stannatelektrolyten abgeschieden. Es sind auch saure Elektrolyte bekannt (z. B. aus der sowjetischen Patentschrift Nr. 3 94 463), mit denen matte oder halbgänzende Überzüge erzielt werden. Diese Elektrolyte verfügen über keine geeignete Makro- und Mikrostreufähigkeit und ergeben keine glänzenden und ausgezeichnet lötbaren Überzüge.

In eigenen Versuchen wurde ein Verfahren zum Beschichten von aus Aluminium und Aluminiumlegierungen gefertigten Gegenständen mit einer gut haftenden und qualitativ hochwertigen Grundschrift und einem lötbaren Überzug gesucht, mit dem die obengenannten Nachteile beseitigt werden können.

Ziel der Erfindung war — unter Berücksichtigung der Wirtschaftlichkeits- und Umweltschutzaspekte — die Entwicklung eines Verfahrens, das cyanidfrei und umweltfreundlich ist und außerdem wirtschaftlicher als die gegenwärtig industriell angewendeten Verfahren (chemisches Vernickeln, Zinn-Blei-Überzug) ausgeführt werden kann.

Diese Aufgabe erfordert die Lösung von drei Problemen:

- mit einem cyanidfreien Verfahren eine gut haftende Grundschrift herzustellen;
- Nickel aus einem neutralen Elektrolyten abzuschcheiden;
- eine lötbare, glänzende Zinn-Wismut-Legierung aus einem stark sauren Elektrolyten abzuschcheiden.

Als Hilfsschicht (Grundschrift) ist ein Legierungsbestandteile (Nickel, Kupfer, Kobalt) enthaltender Zinküberzug am geeignetsten. Die aus der Literatur bekannten einstufigen cyanidfreien Verfahren gewährleisten keine genügende Qualität der Schicht.

Es wurde nun gefunden, daß es zweckmäßig ist, die Grundschrift in zwei Stufen aufzutragen. Im ersten Schritt wird die Oberfläche mit einer stark laugenhaltigen, keine Legierungsmetalle enthaltenden Zinkbeizlösung aktiviert, die entstandene Schicht wird mit einer salpetersauren oder Salpetersäure und Fluoridionen enthaltenden Lösung abgelöst, und dann wird in einem zweiten Schritt aus einer wenig Lauge enthaltenden, als Komplexbildner Kalium- oder Natriumgluconat, ferner Zink- und Kupfer- und/oder Nickel- und/oder Kobaltsalze enthaltenden Beizlösung die Hilfsschicht abgeschieden.

Die auf diese Weise erzeugte Hilfsschicht bildet eine ausgezeichnete Grundlage für die Abscheidung von Nickel aus einem neutralen Nickelelektrolyten. Gleichzeitig gewährleistet dieses zweistufige Verfahren, im Gegensatz zu den bekannten cyanidfreien einstufigen Verfahren, die Galvanisierbarkeit von niedrig-, mittelstark- und hochlegierten Aluminiumgegenständen.

Die nächste zu lösende Aufgabe war das Abscheiden von Nickel aus einem neutralen Elektrolyten. Es wurde gefunden, daß die Nickelabscheidung aus einem neutralen Elektrolyten möglich wird, wenn man ihm Kalium- oder Natriumgluconat zusetzt, weil diese Substanz neben ihrer komplexbildenden Wirkung auch eine Pufferwirkung ausübt. Die auf diese Weise erzeugte mittlere Nickelschicht hat den Vorteil, daß sie kein Bor und keinen Phosphor enthält, sie ist hart, aber spannungsfrei, und auf ihr können Zinn und seine Legierungen aus stark sauren Elektrolyten beziehungsweise andere Metalle, zum Beispiel Silber, Palladium, Rhodium, Gold, Chrom usw. auf elektrolytischem Wege abgeschieden werden.

Im Laufe der Versuche wurde ferner erkannt, daß aus dem sauren Zinnelektrolyten nicht nur reines Zinn, sondern auch glänzende Zinn-Wismut-Legierungen abgeschieden werden können, wenn man als Wismutquelle mit Natrium- oder Kaliumgluconat gebildete Wismutkomplexe oder Wismutperchlorat verwendet. Damit wird

vermieden, daß in den Elektrolyten Nitrat- und Chloridionen gelangen; diese Ionen schließen die Bildung eines glänzenden Überzuges aus.

Gegenstand der Erfindung ist demnach ein Verfahren zum galvanischen Beschichten von aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen gefertigten Gegenständen mit einem vorzugsweise lötbaren Metallüberzug, der aus einer Hilfsschicht aus Zinklegierung, einer Mittelschicht aus Nickel und einer lötbaren oder sonstigen, auf galvanischem Wege aufgetragenen Metallschicht besteht. Im Sinne der Erfindung wird die Hilfsschicht aus Zinklegierung in zwei Schritten auf der metallreinen Oberfläche abgeschieden. Im ersten Schritt wird die Oberfläche aktiviert. Die zum Aktivieren verwendete Lösung ist stark alkalisch (mehr als 100 g/l Alkalihydroxyd) und enthält Zink sowie Kalium- oder Natriumgluconat. Die im ersten Schritt abgeschiedene grobe Zinkschicht wird mit Salpetersäure oder fluorwasserstoffhaltiger Salpetersäure wieder abgelöst, und dann wird im zweiten Schritt die endgültige Hilfsschicht aufgetragen, und zwar aus einer Lösung, die weniger Lauge (unter 100 g/l Alkalihydroxyd), Zink, Legierungsmetalle und Kalium- oder Natriumgluconat enthält. Auf der Hilfsschicht wird auf galvanischem Wege eine Mittelschicht aus Nickel abgeschieden. Die dazu verwendete Nickellösung enthält ebenfalls Kalium- oder Natriumgluconat, ihr pH-Wert beträgt 5,5—6,5. Als lötbare Metallschicht wird zweckmäßig eine Zinn-Wismut-Schicht abgeschieden, und zwar aus einem wismuthaltigen Zinnelektrolyten, der als Wismutquelle mit Kalium- oder Natriumgluconat gebildete Wismutkomplexe oder Wismutperchlorat enthält. Als lötbare Metallschicht kommen jedoch auch andere Schichten, zum Beispiel Schichten aus Zinn, Zinn-Blei, Silber, Silber-Palladium, Gold, Rhodium, Palladium-Nickel in Frage, die in bekannter Weise galvanisch aufgetragen werden. Ebenfalls auf galvanischem Wege können ferner auch dekorative Metallüberzüge, zum Beispiel aus Chrom oder aus Chrom-Nickel aufgetragen werden.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens geht man so vor, daß zunächst auf dem zu überziehenden, aus Aluminium oder Aluminiumlegierung gefertigten Gegenstand eine metallreine Oberfläche geschaffen wird. Die Oberfläche wird zunächst entfettet und dann mit Lauge, vorzugsweise mit 10—15%iger Natronlauge von Aluminiumoxyden befreit. Dann wird der Gegenstand abgespült und schließlich mit saurer Beizlösung behandelt. Die Zusammensetzung der sauren Beize hängt von der Zusammensetzung des zu behandelnden Grundmetalls ab. Im Falle von reinem oder niedrig legiertem Aluminium besteht die Beize aus 50 Vol.-% Salpetersäure, 25 Vol.-% Schwefelsäure und Wasser, im Falle hochlegierter Aluminiumlegierungen aus 75 Vol.-% Salpetersäure und 25 Vol.-% Flußsäure.

Die metallreine Oberfläche wird dann im Sinne der Erfindung mit einer Hilfsschicht aus Zinklegierung versehen. Die Hilfsschicht wird in zwei Schritten ausgestaltet, im ersten Schritt wird die Oberfläche mit einem stark alkalischen Zinkelektrolyten aktiviert. Unter "stark alkalisch" ist hier zu verstehen, daß der Elektrolyt mehr als 100 g/l Lauge enthält. Der Elektrolyt hat folgende Zusammensetzung:

Zink	20—80 g/l, vorzugsweise 50 g/l
Natriumhydroxyd	150—300 g/l, vorzugsweise 250 g/l
Kalium- oder Natriumgluconat	10—100 g/l, vorzugsweise 50 g/l
Kalium-natriumtartrat	5—50 g/l, vorzugsweise 30 g/l
Alkylphenolpolyglycoläther (z. B. TRITON X, Hersteller: Rohm and Haas, USA)	0,2—1,0 g/l, vorzugsweise 0,5 g/l

Die Aktivierung wird bei 15—40°C, vorzugsweise bei Umgebungstemperatur, ohne Heizen oder Kühlen, vorgenommen, indem das Werkstück für 15—180 Sekunden in das Bad der obigen Zusammensetzung getaucht wird.

Die abgeschiedene grobe Zinkschicht wird — nach dem Abspülen — mit saurer Beize wieder aufgelöst. Die saure Beize besteht im Falle von reinem sowie niedrig legiertem Aluminium auf 50 Vol.-% Salpetersäure und 50 Vol.-% Wasser, im Falle hochlegierten Aluminiums aus 50 Vol.-% Salpetersäure, 10 Vol.-% Flußsäure und 40 Vol.-% Wasser.

Nach der sauren Beize wird die endgültige Hilfsschicht abgeschieden. Dazu findet ein Zinkelektrolyt folgender Zusammensetzung Verwendung:

Zink	7—30 g/l, vorzugsweise 15 g/l
Natriumhydroxyd	70—100 g/l, vorzugsweise 90 g/l
Nickel	0,1—10 g/l, vorzugsweise 5 g/l
und/oder Kobalt	0,1—10 g/l, vorzugsweise 5 g/l
Kupfer	0,1—2 g/l, vorzugsweise 0,75 g/l
Kalium- oder Natriumgluconat	10—150 g/l, vorzugsweise 100 g/l
Alkylphenolpolyglycoläther (z. B. TRITON X, Hersteller: Rohm and Haas, USA)	0,2—1,0 g/l, vorzugsweise 0,5 g/l
und gegebenenfalls Kaliumnatriumtartrat	max. 50 g/l, vorzugsweise 30 g/l
Triäthanolamin	max. 60 g/l, vorzugsweise 30 g/l

Das Zink wird zweckmäßig als ZnSO_4 oder ZnO , das Nickel zweckmäßig als $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, das Kobalt zweckmäßig als $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ und das Kupfer zweckmäßig als $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ zugesetzt.

Zur Abscheidung der Zinkschicht wird das Werkstück bei 15—40°C, zweckmäßig bei Umgebungstemperatur, ohne Heizen oder Kühlen, für 15—180 Sekunden in die Lösung getaucht.

Dann wird das Werkstück einmal oder mehrmals mit Wasser abgespült und mit einer Mittelschicht aus Nickel versehen. Der Nickelelektrolyt hat einen pH-Wert von 5,5—6,5 und folgende Zusammensetzung:

Zink (z. B. als $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$)	30–60 g/l, vorzugsweise 40 g/l	
Kalium- oder Natriumgluconat	10–100 g/l, vorzugsweise 50 g/l	
Kalium- oder Natriumchlorid	5–30 g/l, vorzugsweise 10–20 g/l	
Kobalt (z. B. als $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$)	0,1–5 g/l, vorzugsweise 1 g/l	
Magnesium (z. B. als MgSO_4)	0–30 g/l, vorzugsweise 10 g/l	5
p-Chlorbenzolsulfamid	0,05–1 g/l, vorzugsweise 0,3 g/l	
fluorierte oberflächenaktive Substanz (z. B. FC-98, Hersteller: Minnesota Mining and Manufacturing Co., Minnesota, USA)	0,1–1 g/l, vorzugsweise 0,2 g/l	10

Der Elektrolyt hat einen pH-Wert von 5,5–6,5. Die galvanische Abscheidung erfolgt bei 40–60°C und einer Stromdichte von 1–5 A/dm². Die Nickelschicht ist etwa 10–20 Mikron dick.

Die Nickelschicht bildet eine ausgezeichnete Grundlage für die Abscheidung einer lötbaren oder sonstigen Metallschicht auf galvanischem Wege. Die lötbare Schicht, ein glänzender Zinn-Wismut-Überzug, wird aus einem handelsüblichen Zinnbad, dem Wismut zugesetzt wurde, auf der vernickelten Fläche abgeschieden. Es können die üblichen Zinnbäder verwendet werden, zum Beispiel STANNOSTAR (Hersteller: Blasberg), TINTO (Hersteller: Langbein-Pfauhauser Werke AG, Wien, Österreich), CULMO (Hersteller: Dr.-Ing. Max Schlötter GmbH und Co.). Als wismuthaltigen Zusatz setzt man diesen Zinnbädern mit Natriumgluconat gebildeten Wismutkomplex oder Wismutperchlorat zu, und zwar in einer Menge, daß der Wismutgehalt des Bades 0,03–3 g/l beträgt.

Der Wismutkomplex kann die folgende Zusammensetzung aufweisen:

	g/l	II
	I	
Wismutcarbonat	—	140
Wismutoxyd	35–150	—
Natriumhydroxyd	30–200	30–200
Natriumgluconat	100–400	100–400

Die Komplexlösung wird zubereitet, indem man das Natriumhydroxyd in Wasser auflöst und, nachdem alles in Lösung gegangen ist, das Natriumgluconat zusetzt. Die Lösung wird auf 75°C erwärmt, und dann wird das Wismutoxyd beziehungsweise Wismutcarbonat zugesetzt.

Der Zinn-Wismut-Überzug wird bei etwa 20°C mit einer Stromdichte von 1,5–2,5 A/dm² und einer Klemmenspannung von 0,6–2 V unter Verwendung einer Anode aus reinem Zinn abgeschieden. Der glänzende, ausgezeichnet lötbare Überzug enthält 0,1–0,8% Wismut.

Auf der auf die beschriebene Weise hergestellten mittleren Nickelschicht können auch andere Metallüberzüge abgeschieden werden, zum Beispiel Überzüge aus Silber, Silber-Palladium, Palladium-Nickel, Gold, Rhodium usw. Diese Überzüge werden in bekannter Weise auf galvanischem Wege aufgebracht. Die Oberfläche kann auch mit dekorativen Überzügen, zum Beispiel aus Chrom oder Chrom-Nickel, versehen werden, ebenfalls auf galvanischem Wege.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, daß die vor der Galvanisierung der aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen gefertigten Gegenstände aufzubringende Hilfsschicht mit einer cyanidfreen Technologie hergestellt wird. Die Hilfsschicht aus Zinklegierung haftet gut an der Oberfläche und bedeckt diese völlig. Die abgeschiedene Nickelschicht ist porenfrei, duktil und bildet eine ausgezeichnete Grundlage für den galvanischen Auftrag unterschiedlicher Metallüberzüge. Der erfindungsgemäß hergestellte Zinn-Wismut-Überzug ist glänzend und ausgezeichnet lötlbar.

Die Erfindung wird an Hand der folgenden Beispiele näher erläutert, ist jedoch nicht auf diese Beispiele beschränkt.

Beispiel 1

Die zu überziehenden Werkstücke aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen werden entfettet und von ihrer Oberfläche mit 10–15%iger Natronlauge die Oxyde entfernt. Nach dem Abspülen wird durch saures Beizen eine metallreine Fläche erzeugt. Die Beize hat folgende Zusammensetzung:

	Reines oder niedrig legiertes Aluminium	Hochlegier- tes Aluminium
Salpetersäure	50 Vol.-%	75 Vol.-%
Schwefelsäure	25 Vol.-%	—
Flußsäure	—	25 Vol.-%
Wasser	25 Vol.-%	—

Nach dem Spülen wird die vorbereitete Oberfläche aktiviert, indem der Gegenstand für etwa 15—180 Sekunden bei 15—40°C in eine aktivierende Lösung der folgenden Zusammensetzung getaucht wird:

	Natriumhydroxyd	250 g/l
5	Zinkoxyd	40 g/l
	Natriumgluconat	50 g/l
	Kaliumnatriumtartrat	30 g/l
	TRITON X-305	
	(Rohm and Haas, USA)	0,5 g/l

Aus dieser Lösung scheidet sich eine grobe Zinkschicht ab, die, nachdem das Werkstück ein- oder mehrmals abgespült wurde, mit einer sauren Beize wieder abgelöst wird. Zusammensetzung der sauren Beize:

		Reines oder niedrig legiertes Aluminium	Hochlegier- tes Aluminium
15			
	Salpetersäure	50 Vol.-%	50 Vol.-%
20	Flußsäure	—	10 Vol.-%
	Wasser	50 Vol.-%	40 Vol.-%

Aus dem folgenden Elektrolyten wird die Hilfsschicht aus Zinklegierung durch bei 15—40°C erfolgreiches Eintauchen für 15—180 Sekunden abgeschieden. Der Zinkelektrolyt hat folgende Zusammensetzung:

	Natriumhydroxyd	90 g/l
	Zinkoxyd	40 g/l
	Nickel	5 g/l
30	Kobalt	5 g/l
	Kupfer	0,75 g/l
	Natriumgluconat	100 g/l
	Kaliumnatriumtartrat	5 g/l
	Triäthanolamin	10 g/l
35	TRITON X-305	0,5 g/l

Nach ein- oder mehrmaligem Abspülen wird bei 40—60°C und einer Stromdichte von 1—5 A/dm² die Nickelschicht aus einem Elektrolyten abgeschieden, dessen pH 5,5—6,5 beträgt und der folgende Zusammensetzung aufweist:

40	Nickel	40 g/l
	Natriumgluconat	50 g/l
	Natriumchlorid	10 g/l
	Kobalt	1 g/l
45	Magnesiumsulfat	10 g/l
	p-Chlorbenzolsulfamid	0,2 g/l
	FC-98	0,2 g/l

(FC-98: fluorierte oberflächenaktive Substanz, Herstellung: Minnesota Mining and Manufacturing Co., Minnesota, USA).

Abgeschieden wird eine 10—20 Mikron dicke Nickelschicht, was etwa 30 Minuten lang dauert. Der erhaltene Überzug ist porenfrei, dicht und bildet eine ausgezeichnete Grundlage zur Abscheidung lötlbarer Metallüberzüge, Edelmetallüberzüge und dem Auftrag dekorativer Metallüberzüge.

Beispiel 2

Die gemäß Beispiel 1 behandelten, mit Nickel überzogenen Werkstücke werden abgespült und mit einem Zinn-Wismut-Überzug versehen, der gut lötlbar ist. Für den Überzug wird ein handelsübliches Zinnbad verwendet, dem als Wismutquelle mit Natriumgluconat gebildete Wismutkomplexe oder Wismutperchlorat zugesetzt wird. Das Bad hat folgende Zusammensetzung:

	Schwefelsäure	160—220 g/l
	Zinn(II)sulfat	15—40 g/l
	Glanzzusatz	25—40 g/l
65	Wismut	0,03—3 g/l

Die Abscheidung erfolgt bei 20°C mit einer Stromdichte von 1,5—2,5 A/dm², einer Klemmenspannung von 0,6—2 V und unter Verwendung einer reinen Zinnanode. Der erhaltene Überzug ist glänzend, ausgezeichnet

lötbar und enthält 0,1 — 0,8% Wismut.

Beispiel 3

Zur Bereitung des gemäß Beispiel 2 dem Bad zugesetzten Wismutkomplexes werden 150 g Natriumhydroxyd in 700 ml destilliertem Wasser gelöst. Die Lösung wird mit 350 g Natriumgluconat versetzt und dann auf 75°C erwärmt. Unter ständigem Rühren werden 130 g Wismut(III)oxyd zugesetzt. Der Wismutgehalt der erhaltenen Stammlösung beträgt 100 g/l. Von dieser Stammlösung wird dem handelsüblichen Zinnbad die jeweils gewünschte Menge zugesetzt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -